

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-218944

(43)Date of publication of application : 26.09.1991

(51)Int.Cl.

C03C 10/08
C03C 14/00
H05K 1/03

(21)Application number : 02-015783

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 25.01.1990

(72)Inventor : UMEDA YUJI

YANO SHINSUKE

(54) CRYSTALLIZED GLASS BODY, CRYSTALLIZED GLASS-CERAMIC BODY AND CIRCUIT BOARD USING THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a crystallized glass body capable of being densely fired together with a low resistance conductor without causing warp and having a low dielectric constant and an expansion coefft. close to that of a silicon semiconductor device by incorporating SiO₂, Al₂O₃, MgO and B₂O₃ in a specified ratio.

CONSTITUTION: A crystallized glass body is obtd. by incorporating 37-63wt.% Si₂, 18-43wt.% Al₂O₃, 7-25wt.% MgO and 1-20wt.% B₂O₃ basing on 100wt.% SiO₂+Al₂O₃+MgO. A crystallized glass-ceramic body is composed of 70-95wt.% glass compsn. having the above-mentioned compsn. and 2-30wt.% filler such as quartz or alumina. A circuit hoard is composed of an insulator using the crystallized glass body or the crystallized glass-ceramic body and a conductor formed by metallizing such an insulator with Au, AG, Cu, Ag-Pd, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

⑫ 公開特許公報(A) 平3-218944

⑤ Int. Cl.⁵C 03 C 10/08
14/00
H 05 K 1/03

識別記号

B

庁内整理番号

6570-4G
6570-4G
6835-5E

④ 公開 平成3年(1991)9月26日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑥ 発明の名称 結晶化ガラス体および結晶化ガラスセラミック体並びにこれを用いた回路基板

⑦ 特 願 平2-15783

⑧ 出 願 平2(1990)1月25日

⑨ 発 明 者 梅 田 勇 治 愛知県西春日井郡西春町大字九之坪字西町11番地
 ⑩ 発 明 者 矢 野 信 介 愛知県名古屋市長区鳴海町字姥子山22番地の1
 ⑪ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号
 ⑫ 代 理 人 弁理士 千葉 剛宏 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

結晶化ガラス体および結晶化ガラスセラミック体並びにこれを用いた回路基板

2. 特許請求の範囲

(1) 37～63重量%のSiO₂と、18～43重量%のAl₂O₃と、

7～25重量%のMgOと、

からなり、

SiO₂とAl₂O₃とMgOとの合計 100重量%
に対し1～20重量%のB₂O₃を含有することを
特徴とする結晶化ガラス体。(2) 37～63重量%のSiO₂と、18～43重量%のAl₂O₃と、

7～25重量%のMgOと、

からなり、

SiO₂とAl₂O₃とMgOとの合計 100重量%
に対し1～20重量%のB₂O₃を含有してなる結
晶性ガラス組成物70～95重量%と、

フィラー 2～30重量%と、

からなることを特徴とする結晶化ガラスセラミック体。

(3) 請求項2記載の結晶化ガラスセラミック体において、フィラーが石英およびアルミナよりなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする結晶化ガラスセラミック体。

(4) 請求項1記載の結晶化ガラス体を用いた絶縁体と、この絶縁体上に金、銀、銅、銀-パラジウム合金の少なくとも一種以上をメタライズした導体とを備えることを特徴とする回路基板。

(5) 請求項2または3記載の結晶化ガラスセラミック体を用いた絶縁体と、この絶縁体上に金、銀、銅、銀-パラジウム合金の少なくとも一種以上をメタライズした導体とを備えることを特徴とする回路基板。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、結晶化ガラス体および結晶化ガラスセラミック体並びにこれを用いた回路基板

に関し、一層詳細には、高集積化したLSIや半導体素子を搭載する配線基板、パッケージ等を構成する絶縁体を製造する際に用いられる結晶化ガラス体および結晶化ガラスセラミック体並びにこれを用いた回路基板に関する。

〔従来の技術〕

従来より高集積化したLSIや各種の素子を多数搭載する配線基板においては小型化と信頼性の向上とが希求されており、その要求に応じてセラミック材を用いた配線基板の改良が常時試みられている。

初期の段階において、セラミック材を用いた配線基板は、まず、基板の主材料としてアルミナを用いたグリーンシートを作製し、グリーンシート上に導体として高融点のモリブデン、タングステンを印刷形成し、このように作製されたグリーンシートを2以上積層した後約1500～1600℃で焼成することにより製造していた。

ラスを用いる技術的思想に到達した。この種の従来技術は、例えば、特開昭51-37655号、特公昭59-46900号、特公昭63-6499号、特公昭63-31420号、特公昭63-31422号に開示されている。一般的に、これらコーゼライト結晶相を生じる結晶化ガラスは、750℃～900℃の狭い温度域で焼結および結晶化が急激に生じる。

これに対し、金、銀、銅、銀-パラジウム合金の導体は、これより低温の約400℃付近より緩やかに焼結するため、前記結晶化ガラスとこれらの導体との同時焼成の際に、両者の収縮特性の不整合により、反り（変形）が生じ易いという問題があった。

また、前記の開示されているコーゼライト結晶相を生じる結晶化ガラスを用いた基板は、 ZnO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 等の核発生剤を含むため、結晶化が必要以上に促進され、ガラスが軟化し、焼結される以前に結晶相が析出するに至る。

そのため、導体との同時焼成時に素地と導体

〔発明が解決しようとする課題〕

然しながら、前記方法で得られる配線基板は、アルミナの有する高比誘電率と、導体として形成されたモリブデン、タングステンの高い導通抵抗とにより、電気信号の伝達速度の遅延化が生じ、また導体幅の微細化が難しく高速化、高密度化の目的に応えられていない。

この目的を達成するために、配線導体として高い抵抗値を有するモリブデン、タングステンを排除し、低い抵抗値を有する金、銀、銅、銀-パラジウム合金を導体材料として用いることが試みられたが、金、銀、銅、銀-パラジウム合金からなる低抵抗導体の融点は約1000℃付近に存在するため、1000℃よりはるかに高い焼結温度を有するアルミナ基板との同時焼成を行うことは不可能であった。

そして、基板の主材料として、高融点のアルミナに代替して前記低抵抗導体と同時焼成可能な結晶化ガラス、特に低誘電率を有し且つ再結晶後にコーゼライト結晶相を生じる結晶化ガ

との収縮特性の不整合により生じる反り（変形）に対し、焼結段階でのガラスの軟化による修復が困難となり、さらに反り（変形）が生じ易いという不都合が露呈している。

また、導体として銅が用いられる場合は、脱バインダの目的で非酸化的雰囲気において焼成時間を長くしなければならないので反り（変形）を生ずるばかりか、緻密に焼結しないことも判明した。

さらにまた、前記の結晶化ガラスと導体との収縮による不整合を阻止すべく、結晶化ガラスにアルミナ等をフィラーとして添加し、焼成による収縮を導体の収縮特性に近づける方法が特開昭62-252004号、特開昭62-252340号、特開昭62-278145号に開示されている。

しかしながら、前記の開示された従来技術では、結晶化ガラス中に核発生剤を含み、さらに結晶化ガラスの組成（ SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO ）が適正でなく、しかも導体との同時焼成において焼成収縮と結晶化との時期の差が適正でない

ため、前記の欠点を解決するには至っていない。

すなわち、従来技術では配線基板等の絶縁材として用いられる結晶化ガラス等の素地と低抵抗導体とを同時焼成する際に結晶化ガラス等の素地と低抵抗導体との間の収縮、不整合および結晶化の時期の不適合により生ずる反り（変形）が生じてしまう。

従って、本発明の目的は、導体として低抵抗材料（例えば、金、銀、銅、銀—パラジウム合金等）を用い、且つ基板の絶縁材として結晶化ガラス（例えば、誘電率の低いコーゼライト系結晶ガラス）を用いる結晶化ガラスにおいて、1000℃以下の低い温度で前記低抵抗材との反り（変形）を生じることなく、また十分緻密に同時焼成可能であり、さらに誘電率も低く且つ熱膨張係数が基板に搭載する半導体素子であるシリコンと整合する結晶化ガラス体および結晶化ガラス—セラミック体並びにこれを用いた回路基板を提供することにある。

からなることを特徴とする結晶化ガラス—セラミック体並びにこれを用いた回路基板を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、

フィラーが石英およびアルミナよりなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする結晶化ガラス—セラミック体を提供することにあるを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、

結晶化ガラス体を用いた絶縁体と、この絶縁体上に金、銀、銅、銀—パラジウム合金の少なくとも一種以上をメタライズした導体とを備えることを特徴とする回路基板を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、

結晶化ガラス—セラミック体を用いた絶縁体と、この絶縁体上に金、銀、銅、銀—パラジウム合金の少なくとも一種以上をメタライズした導体とを備えることを特徴とする回路基板を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

前記の課題を解決するために、本発明の目的は、

37～63重量%の SiO_2 と、
18～43重量%の Al_2O_3 と、
7～25重量%の MgO と、

からなり、

SiO_2 と Al_2O_3 と MgO との合計 100重量%に対し1～20重量%の B_2O_3 を含有することを特徴とする結晶化ガラス体を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、

37～63重量%の SiO_2 と、
18～43重量%の Al_2O_3 と、
7～25重量%の MgO と、

からなり、

SiO_2 と Al_2O_3 と MgO との合計 100重量%に対し1～20重量%の B_2O_3 を含有してなる結晶性ガラス組成物70～95重量%と、

フィラー 2～30重量%と、

〔作用〕

本発明に係る結晶化ガラス体および結晶化ガラス—セラミック体は、主材料として上記結晶化ガラス組成物の組成を用いるとともに、利用される配線基板等の導体として金、銀、銅、銀—パラジウム合金等の抵抗値の低い材料を用いるが、一方、核発生剤を用いることなく1000℃以下の低温で十分緻密に且つ反り（変形）を生じることなく同時焼成が出来る、誘電率が低く、利用される配線基板等に搭載する汎用の半導体素子の熱膨張係数に整合させることが出来る。

また、結晶化ガラス—セラミック体においては、再結晶後にコーゼライトが結晶相となる結果生ずる熱膨張係数の低下という物理化学的特性を熱膨張係数の大きい石英、アルミナから選択される少なくとも一種をフィラーとして添加することにより阻止し、シリコンにより近い熱膨張係数で焼成することが出来る。

〔構成の具体的説明〕

本発明に係る結晶化ガラス体の製造に際し、原料の組成は、 SiO_2 :37~63重量%、 Al_2O_3 :18~43重量%、 MgO :7~25重量%とし、 B_2O_3 を SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO の合計100重量%に対し B_2O_3 :1~20重量%の重量比で前記三成分に外配するように調合する。

すなわち、 SiO_2 については、37重量%より少ないとスピネル相を生じるために焼成後の基板の誘電率および熱膨張係数が大となる。一方、63重量%より多いと1000℃以下の低温で緻密に焼結しなくなるからである。

Al_2O_3 については、18重量%より少なく、一方、43重量%より多い場合にはガラスの製造が困難となるからである。

また、 MgO については、7重量%より少ないとガラスの製造が困難になる一方、25重量%より多いとコージュライトの結晶相の析出がガラスの軟化途中またはそれ以前の温度で生じ、導体との同時焼成により反り(変形)を生じるからである。

そして、前記組成によって配合された原料を熔融し、水冷またはフレックローラーにより急冷しガラスを得る。得られたガラスは、ロールクラッシュ、振動ミル、ボールミル等を用いて平均粒度1~6 μm の粒度に微粉砕される。

前記原料粉末の粒度については、粒度が1 μm 以下では必要以上に結晶化が促進され、前記と同様の理由により前記低抵抗材を用いた導体との同時焼成により反り(変形)を生じる一方、6 μm では焼成体の表面粗さが著しい粗面を呈し、LSIや各種半導体素子を搭載する基板として実用に供することが不可能となる。

また、本発明に係る結晶化ガラスセラミック体の製造に際し、本発明で使用するガラス原料は結晶化後、コージュライト相が主たる結晶相となるため熱膨張係数はシリコンの持つ示性値よりも低くなる特性を有する場合がある。

従って、熱膨張係数をシリコンの持つ示性値に近づけるために熱膨張係数の大きなアルミナおよび石英よりなる群の少なくとも一種がフィ

さらに、 B_2O_3 については、1重量%より少ないとガラスの製造が困難となる一方、20重量%より多いと再結晶後の残存ガラスの量が多くなるため抗折強度が弱くなり、また気孔率も大となるため最終製品として用いることが困難となるとの理由による。

なお、その他の原料の組成成分として ZnO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 等の核発生剤は有効量含んでいない。

ここで「有効量」とは、添加することにより、その添加物の効果が顕著に発現し、あるいは影響を生じる量を意味し、不純物として微量含有される場合は除外される。

つまり、核発生剤を含まないためにガラスの結晶化が必要以上に早まることがないので、同時焼成時に発生する反り(変形)が焼成過程のガラスの軟化により修復され平坦化することが出来る。なお、この修復は基板自身の重量によりなされるが、焼成の途中過程で重しをのせる方法も可能である。

ラーとして選択添加される必要がある。

また、フィラーとしてアルミナを選択添加した場合には、アルミナは強度が大きく且つヤング率が大きいために基板全体としての強度が向上する。さらに、導体として銅、あるいは銅を主体とした金属を使用する場合、銅の酸化を防ぐために非酸化的雰囲気中で焼成する必要があり、この結果、焼成以前の成形体に含まれる有機バインダを除去するために酸化的雰囲気中で焼成するのに比較して長時間の焼成が必要となる。従って、この長時間の焼成により導体と基板の焼成時に発生する収縮の不一致が顕在化し、反り(変形)が生じ易くなる。フィラーの添加は前記反り(変形)を阻止するので銅および銅を主体とする金属を導体として用いる場合には特に好適である。

さらにまた、フィラーの粒径は、特に限定しないが、原料のガラス粉末との混合能を高めるガラス粉末の粒径を1~6 μm を平均粒径とする。

また、本発明の回路基板としては、単層または多層配線基板のいずれでもよい。

〔実施例〕

以下に、本発明の実施例を示し、本発明に係る結晶化ガラス体および結晶化ガラスセラミック体並びにこれを用いた回路基板について詳細に説明する。

なお、同時焼成の時に結晶化ガラス体および結晶化ガラスセラミック体と導体の収縮特性の不整合により生じる反り（変形）は第1図に示すように目視によっても明らかに判定し得るものとし、表1、表2には、第1図(a)のように反り（変形）のないものを○、第1図(b)のように反り（変形）のあるものを×として記入した。

実施例1

結晶化ガラス体の作製に際し、ガラス製造後に表1に示す組成によって配合された原料を1450℃～1550℃で熔融し、水冷またはフレークローラーにより急冷しガラスとする。得られた

また、焼成は、導体ペーストに銀、銀-パラジウム合金を用いた場合には、500℃/Hの速度で昇温し、表1に示した温度で夫々30分から2時間保持した。

さらにまた、導体ペーストに銅を用いた場合は窒素と水蒸気の混合ガスの存在下に、200℃/Hの速度で750℃迄昇温し、750℃で4時間保持した後、再び200℃/Hの速度で表1に示した最高温度まで昇温し、夫々30分から2時間保持した。そうすることにより銅が酸化することなく焼成される。

以上の工程により、本発明に係る結晶化ガラス体は、表1に示す夫々の組成成分、換言すれば、本発明の範囲内の組成成分によって構成される原料を用いれば、焼成により主結晶としてコーゼライト相がガラス中より析出し、表1に示される金、銀、銅、銀-パラジウム合金の夫々の導体2と同時焼成しても反り（変形）が無く、緻密で比誘電率が低く、且つシリコンの有する示性値に近い熱膨張係数を有する結晶化

ガラスをロールクラッシャ、振動ミル、ボールミルのいずれかを用いて平均粒度1～6μmに微粉砕し、原料粉末とした。

次いで、前記原料粉末：100重量部に対し、アクリル系バインダ：12重量部、可塑剤：2重量部、トルエン：40重量部、エタノール：10重量部、分散剤：1重量部を加え、ボールミルで24時間混合してスラリーとなし、ドクターブレード法により厚さ0.4～0.7mmのグリーンシートを形成した。

さらに前記グリーンシートに金、銀、銅、銀-パラジウム合金等の金属粉末よりなる導体ペーストをスクリーン印刷法を用いて塗布した。

なお、導体ペーストを塗布する方法は、スクリーン印刷法を含め当業者に知られた任意の手段の全てを採用することが可能である。

ここで導体ペーストは表1に示す実験例1、2、3、4では銀-パラジウム合金を用い、実験例5、10、11、12、13では銅を用い、実験例6、7、8、9では銀を用いた。

ガラス体4が得られた。

実施例2

結晶化ガラスセラミック体の作製に際し、表1に示される夫々のガラス粉末に、平均粒径1～6μmのフィラーを表2に示すように所定量添加し、前記結晶化ガラス体と同様の方法で混合粉末を形成した。

次いで、表2に示される夫々の導体ペーストを前記結晶化ガラス体と同様の方法で塗布し、表2に示すように900℃～1000℃の夫々の温度で同時焼成することにより、α-コーゼライトを主結晶とし、残留ガラスからなるマトリックス中にフィラー粉末が分散する夫々の導体と反り（変形）がない緻密で比誘電率が低く、且つシリコンの有する示性値に近い熱膨張係数を有する結晶化ガラスセラミック体を得た。

なお、比較例として、表1に示す比較例14、15、16、17および表2に示す比較例32、33、34の成分組成で実験を試みたが、焼成の際に緻密化することなく、またはガラス化不能であるこ

とが判明した。

【発明の効果】

以上のように、本発明に係る結晶化ガラス体および結晶化ガラス—セラミック体は、導体である導通抵抗の低い金、銀、銅、銀—パラジウム合金と反り（変形）を生じること無く緻密に同時焼成を行うことが出来、さらに誘電率が低く、また半導体素子として使用されるシリコンの示性値に近い熱膨張係数を有する。

従って、本発明に係る結晶化ガラス体および結晶化ガラス—セラミック体は、電子回路における電気信号の伝達の高速度および高密度化を必要とする回路基板の用途に最適であり、またシリコン半導体チップと整合し、基板とダイレクトにボンディングし易いため、高密度配線基板や半導体パッケージ等の用途にも最適である。

従って、本発明は高集積化したLSIや各種の素子を多数搭載する回路基板の小型化と信頼性の向上に寄与するところも大である。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)は同時焼成の際に結晶化ガラス体および結晶化ガラス—セラミック体と導体の収縮特性の不整合により反り（変形）が生じなかったときの判定の基準とする状態を示す説明図、

第1図(b)は同時焼成の際に結晶化ガラス体および結晶化ガラス—セラミック体と導体の収縮特性の不整合により反り（変形）が生じたときの判定の基準とする状態を示す説明図である。

2…導体

4…結晶化ガラスおよび結晶化ガラス—セラミック体

特許出願人

日本碍子株式会社

出願人代理人

弁理士 千葉 剛

(他2名)

第1表

		結晶化ガラス体組成 (100wt/vt%)						焼成温度 (℃)	特 性		導体との同時焼成による反り (変形)		備 考
		ガラス No.	合計 (100wt/vt%)			外配 (wt/vt%)			比誘電率 (at 1MHz)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	導 体	反り (変形)	
			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	その他						
実 例	1	C-1	10	30	60	5		1000	4.9	2.5	Ag-Pd	O	
	2	C-2	10	35	55	6		1000	5.2	2.5	Ag-Pd	O	
	3	C-3	15	25	60	5		1000	5.0	1.8	Ag-Pd	O	
	4	C-4	15	30	55	5		1000	5.1	1.6	Ag-Pd	O	
	5	C-5	15	35	50	5		1000	5.2	1.5	Cu	O	
	6	C-6	19	25	56	5		900	5.3	2.5	Ag	O	
	7	C-7	19	30	51	5		900	5.3	2.1	Ag	O	
	8	C-8	19	35	46	5		900	5.5	2.5	Ag	O	
	9	C-9	19	40	41	5		900	5.7	2.8	Ag	O	
	10	C-10	13.8	34.9	51.3	2.5		1000	5.3	1.5	Cu	O	
	11	C-11	13.8	34.9	51.3	5		1000	5.3	1.6	Cu	O	
	12	C-12	13.8	34.9	51.3	10		1000	5.3	2.4	Cu	O	
	13	C-13	13.8	34.9	51.3	15		1000	5.4	3.5	Au	O	
比較例 — 範囲外	14	C-14	10	25	65	5		緻密化時	—	—	—	—	
	15	C-15	12.5	45	42.5	5		—	—	—	—	—	ガラス化不能
	16	C-16	16.1	32.2	51.7	3	P ₂ O ₅ ZrO ₂	950	5.4	1.9	Ag-Pd	×	
	17	C-17	27.5	25	47.5	2		900	—	—	Ag	×	

第 2 表

		結晶化ガラス体組成 (100wt/vt%)			焼成温度 (℃)	特 性		導体との同時焼成に よる反り (変形)		備 考
		ガラス No.	フィラー種類			比 誘 電 率 (at 1MHz)	熱 膨 張 係 数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	導 体	反り (変形)	
			石 英	アルミナ						
実 験 例	18	C-11	5		1000	5.2	1.9	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	19	C-11	10		1000	5.1	2.2	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	20	C-11		5	1000	5.4	1.8	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	21	C-11		10	1000	5.5	2.0	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	22	C-11		20	1000	5.8	2.6	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	23	C-12	5		1000	5.3	3.0	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	24	C-12	10		1000	5.3	3.5	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	25	C-12	20		1000	5.1	4.5	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	26	C-12		5	1000	5.4	2.5	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	27	C-12		10	1000	5.4	2.7	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	28	C-12		20	1000	5.9	3.2	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	29	C-12		30	1000	6.0	3.7	Cu, Ag Ag-Pd	○	
	30	C-6		5	920	5.4	2.7	Ag	○	
	31	C-6		5	1000	5.4	2.7	Cu	○	
(比較例 範囲外)	32	C-16	10	—	—	—	—	—	—	緻密化せず
	33	C-17	—	10	950	—	—	Cu	×	
	34	C-12	—	40	—	—	—	—	—	緻密化せず

FIG.1

